

⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭55—27373

⑤ Int. Cl.<sup>3</sup>  
C 09 D 11/10  
// C 08 F 299/02  
C 08 G 14/12

識別記号

庁内整理番号  
6779—4 J  
7455—4 J  
7455—4 J

④ 公開 昭和55年(1980)2月27日

発明の数 1  
審査請求 未請求

(全 7 頁)

⑭ 印刷インキ用バインダー

⑯ 発明者 吉本恵了  
東大阪市近江堂2丁目7の7

⑰ 特 願 昭53—101257

⑯ 発明者 三好博  
東大阪市宝持179の3

⑱ 出 願 昭53(1978)8月19日

⑰ 発明者 清水勝久  
京都府乙訓郡大山崎町字円明寺  
小字脇山1の247

⑰ 出 願 人 荒川化学工業株式会社  
大阪市東区平野町1丁目21

⑱ 代 理 人 弁理士 朝日奈宗太

PTO 2003-691

S.T.I.C. Translations Branch

明 細 書

1 発明の名称

印刷インキ用バインダー

2 特許請求の範囲

- 1 (A) ロジン類、(B) 高級脂肪族多塩基酸またはその無水物、(C) フェノール樹脂またはその原料成分および(D) 多価アルコールを加熱反応させてえられるロジン変性フェノール樹脂を有効成分とする印刷インキ用バインダー。
- 2 (B) 成分の使用量が(A) 成分 100 重量部に対して 1~20 重量部である特許請求の範囲第 1 項記載のバインダー。
- 3 (B) 成分が 10~50 個の炭素原子を有するものである特許請求の範囲第 1 項記載のバインダー。
- 4 (C) 成分の使用量が(A) 成分 100 重量部に対して 10~120 重量部である特許請求の範囲第 1 項、第 2 項または第 3 項記載のバインダー。

- 5 (A) 成分と(B) 成分のカルボキシル基の和に対して(C) 成分の水酸基が 0.6~1.2 倍当量である特許請求の範囲第 1 項、第 2 項または第 3 項記載のバインダー。

3 発明の詳細な説明

本発明は、インキ溶剤として脂肪族系溶剤および乾性油からなり、前者を主体とする混合溶剤を使用する印刷インキに用いられるバインダーに関する。

印刷インキ、とくにオフセット印刷インキに要求される基本的性質としては、つぎのごときものがあげられる。すなわち

- (1) 顔料の分散性がよいこと。
- (2) 粘度および降伏値などの流動特性を示す値が適当であること。
- (3) 印刷機上でインキが飛散しない、すなわちミステングしないこと。
- (4) 水とインキが相混して平面上に固膜を形成するために保水部と増肉部との間に界面的な

バランスが保たれること。

(6) セットおよび乾燥が速く、かつブロッキングをおこなさないこと。

(6) 印刷面の光沢が良好で均一かつ鮮明な印刷物がえられること。

(7) 印刷面の耐摩耗性がよいこと。

などがあげられる。

従来より、オフセット印刷インキ用ワニスとしては、アマニ油などの乾性油および(または)脂肪族高沸点溶剤にアルキルフェノール樹脂や各種のロジン誘導体、たとえばロジンをマレイン化、エステル化、フェノール樹脂変性、アルキッド樹脂変性あるいはマレイン化石油樹脂変性したものなどのバインダーを溶解してえられワニスを使用されている。しかし近年印刷速度は増々高速になり、さらに光沢などの印刷効果においてもすぐれたバインダーが要求されている。一方、インキ溶剤として乾性油を使用するばあいには、ミスチングが発生しやすい、地汚れがでる、セットが遅くなるなどの問題があ

るので、その使用量は漸次減少させる方向に進みつつあり、いよいよワニス組成も乾性油の少ないものへと変化している。しかし、かかる組成の印刷インキワニスにおいて前記公知のバインダーを使用しても、印刷効果および作業性の両面において満足すべきものはなく、光沢を犠牲にしてセット時間の短縮を目的とするばあいかつて実現されているのが現状である。

本発明の第1の目的は、脂肪族系高沸点溶剤および乾性油からなり、前者を主体とする混合溶剤を使用する印刷インキに適するバインダーを提供することにある。第2の目的は、ミスチングがなくセットおよび乾燥が速く高速印刷が可能であり、かつ均一でしかもすぐれた光沢を有する印刷物を与える印刷インキ用バインダーを提供することにある。なお、本発明において脂肪族系高沸点溶剤とは、240～330℃の範囲の任意の沸点を有し、65～100℃の範囲のアニリン点を有する石油溶剤をいい、以下これを単に石油溶剤ということがある。

本発明は(A)ロジン類、(B)高級脂肪族多塩基酸またはその無水物、(C)フェノール樹脂またはその原料成分および(D)多価アルコールを加熱反応させてえられるロジン変性フェノール樹脂を有効成分とする印刷インキ用バインダーに関する。

本発明のバインダーをインキ用ワニスにするには、バインダー100部(重量部、以下同様)を石油溶剤および(または)乾性油80～200部に溶解すればよいが、石油溶剤を55%(重量%)以上含む石油溶剤と乾性油との混合物に溶解するばあいに本発明のバインダーの特徴が顕著である。実際の使用にあたっては、前記のワニスに黄色、藍色、紅色または黒色の顔料、耐摩耗向上剤(ワックス系コンパウンド)、ゲル化剤、インキ用ドライヤーなどを配合し練肉してインキをえ、オフセットインキおよび輪転インキなどの平版インキや新聞印刷インキ、凸版インキなどとして使用する。

本発明のバインダーは顔料分散性がすぐれ、このものを使用してえられる印刷インキは、印

刷時にすぐれた界面的バランスを有し、ミスチングも発生することがなく、さらにその印刷物のセットおよび乾燥が速く、えられる印刷面の光沢がいちじるしく良好である。かかる本発明のバインダーを従来のロジン変性フェノール樹脂と比較すれば、後記応用例において明らかなごとく、本発明のバインダーはセットの速さと光沢のバランスならびに高度の光沢においてとりわけ顕著な効果を示しうるものである。

従来公知のロジン変性フェノール樹脂は(A)、(C)および(D)成分を加熱反応させてえられるが、その反応順序としては、(A)成分と(C)成分とを反応させ、ついで(D)成分を反応させる方法と、(A)成分と(D)成分とを反応させ、ついで(C)成分を反応させる方法とが採用されている。本発明のバインダーであるロジン変性フェノール樹脂もカルボン酸成分として前記(A)成分のほかに(B)成分である高級脂肪族多塩基酸をも用いるほかは前記公知の方法と同様にして反応させて製造される。その際(D)成分は(A)成分とともに、あるい

は(A)成分が一次の、さらには二次の変性化がなされたのちに反応系へ添加されうる。したがって本発明のバインダーを製造するには、つぎのごとき各種の感様が実施されうる。

- (1) ロジン類および高級脂肪族多塩基酸と多価アルコールとを反応させ、ついでフェノール樹脂を反応させる。
- (2) ロジン類と多価アルコールとをまず反応させ、ついでフェノール樹脂を反応させて水酸基過剰のロジン変性フェノール樹脂をえ、これに高級脂肪族多塩基酸を反応させる。
- (3) ロジン類と多価アルコールとを反応させ、ついで高級脂肪族多塩基酸を反応させたのち、フェノール樹脂を反応させる。
- (4) ロジン類とフェノール樹脂またはその原料成分とを反応させ、ついで多価アルコールを反応させたのち、高級脂肪族多塩基酸を反応させる。
- (5) ロジン類、高級脂肪族多塩基酸およびフェノール樹脂またはその原料成分を反応させ、

また原料の使用割合としては、(A)成分100部に対して(B)成分が1~20部、好ましくは1.5~12部、および(C)成分が10~120部、好ましくは25~80部の範囲で使用される。その際(B)成分の使用量が1部より少ないときは、印刷面の光沢が劣り、また逆にその使用量が20部より多いときは、ミスティングが発生しやすく、かつセットがおそくなるなどの傾向がみられ、いずれのばあいも好ましくない。また(C)成分の使用量が10部より少ないときは、ミスティングの発生や乾燥のおくれがあり、しかも光沢が低下し、また逆にその使用量が120部より多いときは、その成分自体の縮合が主反応となり、反応生成物の着色がいちじるしく、しかも生成樹脂の33%アマニ油粘度も高くなり、結局光沢が低下するので、好ましくない。また多価アルコールの使用量は、生成樹脂がなるべく遊離のカルボキシル基や水酸基を含有しない範囲で用いるのが好ましく、具体的には(A)成分および(B)成分にもとづくカルボキシル基に対して多価アルコールの

ついで多価アルコールを反応させる。

前記感様のうち、製造の容易さや高級脂肪族多塩基酸を反応生成物中に均一に導入することを考慮すれば、前記感様の(3)~(5)の方法が好ましいものである。

前記(A)成分や(B)成分と(C)成分との反応は、200~300℃好ましくは250~290℃の温度で2~30時間行なえばよく、その際(A)成分100部に対して0.01~1部のエステル化触媒、たとえばマグネシウム、カルシウム、亜鉛などの酸化物、水酸化物もしくは酢酸塩、または第三級アミンなどを適宜使用するのが好ましい。(A)成分もしくはこれと(B)成分またはこれらのエステルとフェノール樹脂との反応は150~280℃の温度で1~10時間行なわれる。また(A)成分とフェノール樹脂の原料成分とを直接反応させるばあいには、後記のアルカリ性または酸性の触媒の存在下に80~150℃の温度で1~5時間程度反応を行ない、ついで150~280℃の温度で1~10時間程度反応させればよい。

水酸基が0.6~1.2倍当量、とくに0.8~1.0倍当量の範囲とするのが好ましい。

本発明に用いる(A)成分であるロジン成分としては、ガムロジン、ウッドロジン、トール油ロジン、これらの変性物およびこれらの混合物が使用できる。前記変性反応としては、たとえば一部水素添加、不均化、重合、アルデヒド変性、カルボン酸変性などをあげることができる。カルボン酸変性ロジンは、前記のロジンをアクリル酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、シトラコン酸およびこれらの無水物などの $\alpha,\beta$ -不飽和カルボン酸0.5~5.0%と付加反応させてえられる。このロジン成分の40%までをカルボン酸変性または未変性石油樹脂で置換することも本発明の一態様である。前記石油樹脂は、具体的には沸点20~280℃石油留分を重合させてえられる軟化点85~160℃のものであり、またカルボン酸変性樹脂は前記の石油樹脂を1~10%の前記 $\alpha,\beta$ -不飽和カルボン酸で変性してえられ、10~60の酸価を有するものである。

なかでも原料の石油樹脂として沸点 20~100℃の石油留分を配合させてえられるいわゆる 0.5 系石油樹脂またはこれを使用した変性樹脂が好ましい。

また(B)成分である高級脂肪族多塩基酸は 10~50個、好ましくは 12~40 個の炭素原子を有する実質的に鎖状の多塩基酸またはその無水物であり、具体的には下記のごときものを例示することができる。

(B<sub>1</sub>) 重合脂肪酸

桐油、アマニ油、サフラワ油、大豆油、脱水和マシ油、綿実油などの半乾性油ないし乾性油の脂肪酸またはトール油脂脂肪酸を配合させてえられる多塩基酸であり、34~40 個の炭素原子を有する二量体を主成分とし、その一部に三量体を含むものである。

(B<sub>2</sub>) アルキルもしくはアルケニルコハク酸またはその無水物

10~40 個の炭素原子を有する二塩基酸であり、市販品としては 13、16、22 または 28

個の炭素原子を有するもの入手することができる。

(B<sub>3</sub>)  $\alpha, \beta$ -不飽和酸付加脂肪酸

前記(B<sub>1</sub>)に配載した脂肪酸に  $\alpha, \beta$ -不飽和カルボン酸を付加させてえられるものであり、二塩基酸と三塩基酸とがあり、20~24 個の炭素原子を有するものである。また前記(B<sub>1</sub>)に配載した半乾性油または乾性油に  $\alpha, \beta$ -不飽和カルボン酸を付加させてえられるものは、 $\alpha, \beta$ -不飽和酸付加脂肪酸の変性物であり、その一部または全部に代えて使用される。その際(D)成分である多価アルコールの使用量は必要に応じて適宜変更して用いられよう。

(B<sub>4</sub>)  $\alpha, \omega$ -ジカルボン酸

12~24 個の炭素原子を有し、直鎖または分岐の二塩基酸であり、飽和または不飽和のものがあつて、市販品としては 12、16 または 20 個の炭素原子を有する飽和のもの入手することができる。

(D) 成分であるフェノール樹脂またはその原料

成分のフェノール成分としては、たとえばフェノール、クレゾール、tert-または sec-ブチルフエノール、アミルフエノール、シクロヘキシルフェノール、オクチルフエノール、ノニルフエノール、フェニルフエノール、クミルフエノール、ビスフェノールなどがあり、なかでも tert-または sec-ブチルフエノール、オクチルフエノールなどのアルキルフエノールが好ましい。またアルデヒド成分としては、たとえばホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、パラホルムアルデヒドなどがあげられる。アルデヒドのフェノール成分に対する使用割合は、フェノール成分 1 モルに対して 1~4 モル、なかんづく 1.5~3 モルの範囲とするのがよい。

フェノール樹脂は公知のものであり、アルカリ触媒によるレゾール型と酸触媒によるノボラック型のいずれもが本発明では使用できる。これらのうち、室温で液状ないし半固体状または結晶状のいわゆる初期縮合物を使用するのが好ましいが、さらに縮合が進んだものであつても

使用することができる。レゾール型の初期縮合物は前記のフェノール成分およびアルデヒド成分を前記の割合で使用し、アルカリ触媒の存在下 40~100℃の温度で 2~5 時間程度反応させることによつてえられる。アルカリ触媒としてはナトリウム、カリウム、マグネシウム、カルシウム、亜鉛などの炭化物、水炭化物もしくは酢酸塩、またはアンモニア、低級有機アミンなどがあげられ、これらはフェノール成分に対して 0.1~5% の割合で使用される。ノボラック型のものをうるばあい触媒が異なるだけでレゾール型のものとはほぼ同様であり、触媒としては塩酸、硫酸などの無機酸やギ酸、酢酸、シュウ酸、マロン酸、p-トルエンスルホン酸などの有機酸があげられる。

(D) 成分である多価アルコールとしては、たとえばエチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、ネオペンチルグリコール、グリセリン、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール

ル、ジグリセロール、ソルビトール、ジベンタエリスリトールまたはこれらの混合物を使用することができ、とくに3～4種のアルコールが好ましい。

前記のごとくして本発明のバインダーであるロジン変性フェノール樹脂がえられるが、酸価は40以下、好ましくは30以下の酸価、 $\eta_{sp}/c$ の33%アミノ油粘度（ガードナーホルト粘度計）および110%以上、好ましくは130～190%の軟化点（環球法）を有する。酸価が40以上になると印刷時の界面のバランスがくずれやすく、光沢が低下する。また33%アミノ油粘度が $\eta$ より低いとミスチングが発生しやすくかつセットもおそくなり、また逆に $\eta_{sp}/c$ より高いときはインキ中のバインダー量が少なくなつて、結局光沢が低下する。また軟化点は高いほどよく、低いばあいには印刷物のブロッキングが生じ、好ましくない。

つぎに実施例、比較例および応用例をあけて本発明の印刷インキ用バインダーを詳細に説明

する。

#### 実施例 1

攪拌機、温度計、滴下ロートおよび分水管つき逆流冷却器を付した3ℓの4つ口フラスコに、1,000gのロジン（酸価170）、87gのグリセリンおよび2gの酢酸カルシウムを仕込み、加熱昇温して250℃にいたらしめ同温度で1時間反応させた。ついで25gの重合脂肪酸（二量体80%、三量体15%、単量体5%を含む）を添加し、同温度でさらに2時間反応させた。さらにこの反応系を260℃まで昇温せしめ、滴下ロートにより612gのp-オクタルフエノールホルムアルデヒド初期縮合物（レゾール型、不揮発分74%）を滴下し、4時間で滴下を終え、同温度でさらに2時間保温して内容物を取り出した。えられたロジン変性フェノール樹脂は、酸価22、軟化点170℃、 $\eta_{sp}/c$ の33%アミノ油粘度および6.5倍の石油溶剤(a)への溶解性を有していた。これを本発明のバインダー (Ia) とする。

#### 実施例 1b

グリセリンおよび重合脂肪酸の使用量をそれぞれ89gおよび50gとしたほかは実施例1と同様にして、酸価20、軟化点168℃、 $\eta_{sp}/c$ の33%アミノ油粘度および5倍の石油溶剤(a)への溶解性を有する樹脂をえこれを本発明のバインダー (Ib) とする。

#### 実施例 2

実施例1と同様にして、フラスコに1,000gのロジン（酸価170）を仕込み、加熱昇温して250℃にいたらしめ、滴下ロートにより408gのp-オクタルフエノールホルムアルデヒド初期縮合物（実施例1で使用了もの）および322gのp-tert-ブチルフエノールホルムアルデヒド初期縮合物（レゾール型、不揮発分74%）を滴下しはじめ、5時間で滴下をおえ、ついでさらに2時間反応させたのち、この反応系を270℃まで加熱してさらに100gの重合脂肪酸（実施例1で使用了もの）を添加し1時間保温した。さらに同温度で1gの酸化亜鉛および83.7gのグリセリンを添加して3時間反応させたのち、内

容物を取り出した。えられた樹脂は酸価21、軟化点154℃、 $\eta_{sp}/c$ の33%アミノ油粘度および6倍の石油溶剤(a)への溶解性を有していた。これを本発明のバインダー (II) とする。

#### 実施例 3

実施例1と同様にして、フラスコに1,000gロジン（酸価170）、445gのp-オクタルフエノール、324gのp-tert-ブチルフエノール、305gのバラホルムアルデヒド（含水率15%）、2gの水酸化マグネシウムおよび50gの重合脂肪酸を仕込み、加熱して110℃にいたらしめ同温度で4時間反応させた。ついでこの反応系を1時間で260℃に昇温せしめて2時間反応させ、99.3gのグリセリンを添加して同温度で3時間反応させたのち、内容物を取り出した。えられた樹脂は、酸価18.0、軟化点162℃、 $\eta_{sp}/c$ の33%アミノ油粘度および4倍の石油溶剤(a)への溶解性を有していた。これを本発明のバインダー (III) とする。

#### 実施例 4

重合脂肪酸に代えて50gのドデセニルコハク酸無水物を使用し、またグリセリンの使用量を95gとした場合は実施例1と同様にして、酸価19、軟化点166℃、 $Z_3$ のアマニ油粘度および7.5倍の石油溶剤(a)への溶解性を有する樹脂をえた。これを本発明のバインダー(IV)とする。

#### 実施例4b

重合脂肪酸に代えて25gのドデセニルコハク酸無水物を使用し、またグリセリンの使用量を99gとした場合は実施例1と同様にして、酸価22、軟化点163.5℃、 $Z_3$ の33%アマニ油粘度および4.3倍の石油溶剤(a)への溶解性を有する樹脂をえた。これを本発明のバインダー(IVb)とする。

#### 実施例5

重合脂肪酸に代えて25gのエイコセニルコハク酸無水物を使用し、またグリセリンの使用量を88gとした場合は実施例1と同様にして、酸価22、軟化点171℃、 $Z_4$ のアマニ油粘度および5.2倍の石油溶剤(a)への溶解性を有する樹脂を

えた。これを本発明のバインダー(V)とする。  
実施例6

重合脂肪酸に代えて25gの20個の炭素原子を有する $\alpha,\omega$ -ジカルボン酸を使用し、またグリセリンの使用量を92gとした場合は、実施例1と同様にして、酸価19.5、軟化点165℃、 $Z_3$ の33%アマニ油粘度および4.0倍の石油溶剤(a)への溶解性を有する樹脂をえた。これを本発明のバインダー(V)とする。

#### 実施例7

重合脂肪酸に代えて50gのリノール酸-アクリル酸付加物(92%の等モル付加物、4%のリノール酸二量体および4%のリノール酸を含む)を使用し、またグリセリンの使用量を80gとした場合は実施例1と同様にして、酸価20、軟化点168℃、 $Z_4$ の33%アマニ油粘度および7倍の石油溶剤(a)への溶解性を有する樹脂をえた。これを本発明のバインダー(V)とする。

#### 実施例8

重合脂肪酸に代えて25gのマレイン化アマニ

油(100部のアマニ油に6部の無水マレイン酸を付加させてえたもの)を使用し、またグリセリンの使用量を90gとした場合は実施例1と同様にして、酸価18、軟化点165℃、 $Z_4$ の33%アマニ油粘度および3倍の石油溶剤(a)への溶解性を有する樹脂をえた。これを本発明のバインダー(V)とする。

#### 比較例1

本発明における(b)成分を使用しない例を示す。

実施例1と同様のフラスコに、1,000gのロジン(酸価170)、94gのグリセリンおよび2gの酢酸カルシウムを仕込み、加熱昇温して250℃に至らしめ、同温度で3時間反応させた。ついでこの反応系を260℃まで昇温せしめ、滴下ロートにより612gのp-オクタチルフェノールホルムアルデヒド初期縮合物(実施例1で使用したもの)を滴下し、4時間で滴下をおえたのち、同温度で2時間保温して内容物を取り出した。えられたロジン変性フェノール樹脂は、酸価21、軟化点168℃、 $Z_3$ の33%アマニ油粘度および7

倍の石油溶剤(a)への溶解性を有していた。これを比較バインダー(X)とする。

#### 比較例2

実施例1と同様のフラスコに、1,000gのロジン(酸価170)、445gのp-オクタチルフェノール、324gのp-tert-ブチルフェノール、305gのバラホルムアルデヒド(含水率15%)および2gの水酸化マグネシウムを仕込み、加熱して110℃にいたらしめ同温度で4時間反応させた。ついで1時間で260℃に昇温せしめて2時間反応させ、さらに94.0gのグリセリンを添加して、同温度で3時間反応させたのち内容物を取り出した。えられた樹脂は酸価20、軟化点168℃、 $Z_3$ の33%アマニ油粘度および4倍の石油溶剤(a)に対する溶解性を有していた。これを比較バインダー(X)とする。

#### 応用例

本発明の種々のバインダーおよび比較例についてオフセット印刷インキへの応用試験を行なった。

## (インキの調製)

前記の実施例および比較例によりえられた  
バインダー 50 部をそれぞれ 20 部のアマニ油  
および 30 部の石油溶剤(a)に溶解してワニス  
をえた。このワニスを用いて、つぎの配合割合  
で本ロールにより練肉して、インキをえた。

カーミン 6B (赤色顔料)	20 部
前記ワニス	65 "
石油溶剤(a)	0~7 "
耐摩擦向上剤 (ワックス系コンパウンド)	7 "
インキ用ドライヤー	1 "

ただし石油溶剤(a)の使用量はインキのタツ  
ク値が  $11 \pm 0.5$ 、フロー値が  $17 \pm 0.5$  となる  
ように適宜調整した。

## (性能試験および結果)

光 沢：インキ 0.4cc を RI テスター (轉明  
製作所製) にてアート紙に展色し  
たのち、 $20^{\circ}$ 、65%RH にて 24 時  
間調湿し、 $60^{\circ}$ ~ $60^{\circ}$  光沢計により  
測定した。

セツト時間：インキ 0.4cc を前記 RI テスターに

てアート紙に展色したのち展色物  
を時間ごとに分割し、RI テスター  
ローラーを用いて展色物から別の  
アート紙上へのインキの付着度を  
観察し、インキが付着しなくなる  
までの時間 (分) を測定した。

ミステング度：インキ 0.4cc をインコメーターに  
チャージし、400rpm で 1 分間、さ  
らに 1200rpm にて 3 分間回転し、  
ロール直下に置いた白色紙上への  
インキの飛散度合を観察した。

試験結果を第 1 表に示す。

第 1 表

実施例 番 号	バインダーの 種 類	光 沢 (%)	セツト時間 (分)	ミステング
1	(Ia)	72	3	発生せず
	(Ib)	76	4	"
2	(II)	77	5	"
3	(III)	74	4	"
4	(IV)	79	3	"
	(IVb)	75	3	"
5	(V)	77	4	"
6	(VI)	80	4	"
7	(VII)	72	3	"
8	(VIII)	77	5	"
比較例 1	(IX)	60	3	"
" 2	(X)	63	4	"

特 許 出 願 人 荒川化学工業株式会社  
代理人 弁理士 朝 日 奈 宗 太